

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 3月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-069344
Application Number:

[ST-10/C]: [JP-2003-069344]

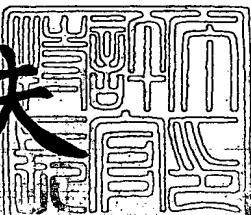
願人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03G3039

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 03/04

C03B 08/02

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

【氏名】 早川 直也

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

【氏名】 牧田 研介

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120

【氏名】 横尾 俊信

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1-113

【氏名】 高橋 雅英

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 013837**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機無機ハイブリッドガラス状物質及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機無機ハイブリッドガラス状物質を製造する場合において、ゾルゲル法で作製されたゲル体と無水酸塩基反応法により得られた物質とを、混合し、加熱して溶融し、さらに熟成されたことを特徴とする有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法。

【請求項 2】 ゾルゲル法で作製されたゲル体が $R_2SiO_3/2$ 若しくは R_2SiO (R : 有機官能基) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法。

【請求項 3】 無水酸塩基反応法により得られた物質が R_2SiO 、 P_2O_5 及び S_nO を含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法。

【請求項 4】 加熱による溶融工程が 30℃ 以上 400℃ 以下の温度で処理されることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法。

【請求項 5】 熟成工程が 30℃ 以上 400℃ 以下の温度でかつ 5 分以上の時間で処理することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のガラス状低融点物質の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の方法で製造された有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【請求項 7】 有機無機ハイブリッドガラス状物質の一部又はすべてに不規則網目構造を有することを特徴とする請求項 6 に記載の有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゾルゲル法により作製されたゲルと無水酸塩基反応法により作製された物質を出発材料とする新しいガラス状物質とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

600℃以下で軟化する材料としては、高分子材料や低融点ガラスなどが有名であり、古くから封着・封止材料、パッシベーションガラス、釉薬など、多くのところで用いられてきた。高分子材料と低融点ガラスでは、その諸物性が異なるので、その使用できる環境に応じて使い分けられてきた。一般的には、耐熱性や気密性能が優先される場合にはガラスが、耐熱性や気密性能以外の特性が優先される分野では高分子材料に代表される有機材料が使われてきた。しかし、昨今の技術進歩に伴い、これまで要求されなかった特性も着目され、その特性をもった材料の開発が期待されている。

【0003】

このため、耐熱性や気密性能を増能させた高分子材料や、軟化領域を低温化させたガラスいわゆる低融点ガラスの開発が積極的になされている。特に、耐熱性や気密性能が要求される電子材料市場において、PbO-SiO₂-B₂O₃系あるいはPbO-P₂O₅-SnF₂系ガラスなどに代表される低融点ガラスは、電子部品の封着、被覆などの分野で不可欠の材料となっている。また、低融点ガラスは高温溶融ガラスに比べ、その成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネルギーに対する昨今の社会的要請とも合致している。さらに、光機能性能の有機物を破壊しない温度で溶融することが可能ならば、光機能性有機物含有（非線形）光学材料のホストとして光スイッチなどの光情報通信デバイスなどへの応用が期待される。このように、一般的な溶融ガラスの特徴である耐熱性や気密性能を有し、かつ高分子材料のように種々の特性を得やすい材料は多くの分野で要望され、特に低融点ガラスにその期待が集まっている。さらに、有機無機ハイブリッドガラスも低融点ガラスの一つとして着目されている。

【0004】

低融点ガラスでは、例えば、Sn-Pb-P-F-O系ガラス（例えば、非特許文献1参照）に代表されるTickガラスが有名であり、100℃前後にガラス転移点を持ち、しかも優れた耐水性を示すので、一部の市場では使われてきている。しかしながら、この低融点ガラスはその主要構成成分に鉛を含むので、昨今の

環境保護の流れから代替材料に置き換える必要性がでてきている。さらには、Tickガラスに対する要求特性も大きく変化していると同時に、その要望も多様化している。

【0005】

一般的なガラスの製造方法としては、溶融法と低温合成法が知られている。溶融法はガラス原料を直接加熱することにより溶融してガラス化させる方法で、多くのガラスがこの方法で製造されており、低融点ガラスもこの方法で製造されている。しかし、低融点ガラスの場合、融点を下げるために、鉛やアルカリ、ビスマスなどの含有を必要とするなど、構成できるガラス組成には多くの制限がある。

【0006】

一方、非晶質バルクの低温合成法としては、ゾルゲル法、液相反応法及び無水酸塩基反応法が考えられている。ゾルゲル法は金属アルコキシドなどを加水分解一重縮合し、500℃を超える温度（例えば、非特許文献2参照）、通常は700～1600℃で熱処理することにより、バルク体を得ることができる。しかし、ゾルゲル法で作製したバルク体を実用材料としてみた場合、原料溶液の調製時に導入するアルコールなど有機物の分解・燃焼、又は有機物の分解ガス若しくは水の加熱過程における蒸発放出などのために多孔質となることが多く、耐熱性や気密性能には問題があった。このように、ゾルゲル法によるバルク製造ではまだ多くの問題が残っており、特に低融点ガラスをゾルゲル法で生産することはなされていない。

【0007】

さらに、液相反応法は収率が低いために生産性が低いという問題の他、反応系にフッ酸などを用いることや薄膜合成が限度とされていることなどから、現実的にバルク体を合成する手法としては不可能に近い状態にある。

【0008】

無水酸塩基反応法は、近年開発された手法であり、低融点ガラスの一つである有機無機ハイブリッドガラスの製作も可能（例えば、非特許文献3参照）であるが、まだ開発途上であり、すべての低融点ガラスが製作できているわけではない

○

【0009】

したがって、多くの低融点ガラスの製造は、低温合成法ではなく、溶融法により行われてきた。このため、ガラス原料を溶融する都合上からそのガラス組成は制限され、生産できる低融点ガラスとなると、その種類は極めて限定されていた

○

【0010】

なお、現時点では耐熱性や気密性能から、低融点ガラスが材料として有力であり、低融点ガラスに代表される形で要求物性が出されることが多い。しかし、その材料は低融点ガラスにこだわるものではなく、要求物性が合致すれば、ガラス以外の低融点あるいは低軟化点物質で大きな問題はない。

【0011】

公知技術をみれば、ゾルゲル法による石英ガラス纖維の製造方法（例えば、特許文献1参照）が、ゾルゲル法による酸化チタン纖維の製造方法（例えば、特許文献2参照）が、さらにはゾルゲル法による半導体ドープマトリックスの製造方法（例えば、特許文献3参照）が開示されている。また、溶融法によるP₂O₅—TeO₂—ZnF₂系低融点ガラスが開示されている（例えば、特許文献4参照）

○

【0012】**【特許文献1】**

特開昭62-297236号公報

【特許文献2】

特開昭62-223323号公報

【特許文献3】

特開平1-183438号公報

【特許文献4】

特開平7-126035号公報

【非特許文献1】

P.A.Tick, Physics and Chemistry of Glasses, 14, 1140(1989).

【非特許文献2】

神谷寛一、作花清夫、田代憲子、窯業協会誌、618-618, 84(1976).

【非特許文献3】

高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信、New Glass, 8-14, 17(2002).

【0013】**【発明が解決しようとする課題】**

多くの低軟化点材料、特に低融点ガラスの製造は、溶融法により行われてきた。このため、そのガラス組成には多くの制限があり、ガラス原料を溶融する都合上、生産できる低融点ガラスは極めて限られていた。

【0014】

一方、低温合成法のゾルゲル法で製造した場合、緻密化のために500℃以上の処理温度が必要となるが、その温度で処理すると低融点ガラスとはならないので、結果として耐熱性や気密性能の良好な低融点ガラスを得ることはできなかった。特に、電子材料分野では、厳しい耐熱性や気密性能と低融点化に対応する低融点ガラスはなかった。さらに、耐熱性や気密性能を満足するガラス以外の低融点材料もこれまで見出されていない。

【0015】

特開昭62-297236号公報、特開昭62-223323号公報及び特開平1-183438号公報で開示された方法は、高温溶融でのみ対応可能であった材料生産を低温でも可能としたという功績はあるが、低融点ガラスを製造することはできない。また、ゾルゲル処理後には、500℃以上での処理も必要である。一方、特開平7-126035号公報の方法では、転移点が3百数十℃のガラスを作製できることが開示されている。しかし、それ以下の転移点をもつガラスを鉛やビスマスなどを始めとする低融点化材料なしで製作した例はこれまでなかった。

【0016】

すなわち、これまでの低融点ガラスの製造方法では、厳しい耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たすガラスを作ることはできなかった。また、ガラス以外の材料でもこのような特性を満たすものはなかった。また、その製造方法も確立されていない。

【0017】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、有機無機ハイブリッドガラス状物質を製造する場合において、ゾルゲル法で作製されたゲル体と無水酸塩基反応法により得られた物質とを、混合し、加熱して溶融し、さらに熟成された有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。

【0018】

また、本発明は、ゾルゲル法で作製されたゲル体が $R_2SiO_{3/2}$ 若しくは R_2SiO （R：有機官能基）を含む上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。

【0019】

また、本発明は、無水酸塩基反応法により得られたガラス状質が R_2SiO 、 P_2O_5 及び S_nO を含む上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。

【0020】

また、本発明は、加熱による溶融工程が30℃以上400℃以下の温度で処理される上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。

【0021】

また、本発明は、熟成工程が30℃以上400℃以下の温度でかつ5分以上の時間で処理される上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。

【0022】

また、本発明は、上記の方法で製造された有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0023】

また、本発明は、有機無機ハイブリッドガラス状物質の一部又はすべてに不規則網目構造を有する有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0024】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質は、低融点ガラス材料、光導波路、蛍光体や光触媒などの光機能性材料、湿式太陽電池や電子材料基板などの封止材等

に使うことができる。また、光ファイバーなどの機能性繊維や機能性薄膜にも使うことができる。さらに、他の材料と組み合わせることにより、又は単独でも、建築材料、車両材料など、多くの応用が可能である。

【0025】

【発明の実施形態】

本発明は、有機無機ハイブリッドガラス状物質を製造する場合において、ゾルゲル法で作製されたゲル体と無水酸塩基反応法により得られた物質とを、混合し、加熱して溶融し、さらに熟成された有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。上記の異なる2つの方法で作製されたゲル体と得られた物質を混合する工程が先ず必要である。この混合工程がなければ、両者の長所を生かした有機無機ハイブリッドガラス状物質を作製することはできない。

【0026】

ゾルゲル法で作製されたゲル体が $R_2SiO_3/2$ 若しくは R_2SiO （R：有機官能基）を含む上記の有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。このように、ゾルゲル法により作製されたゲル体構造中に有機官能基を持つ金属ユニットを有することが極めて重要な意味をもつ。作製されたゲル体構造中に有機官能基を持つ金属ユニットを有しない場合、焼結はするが、溶融はしない。

【0027】

なお、この有機官能基Rは、アルキル基やアリール基が代表的である。アルキル基としては、直鎖型でも分岐型でもさらには環状型でも良い。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基（n-、i-）、ブチル基（n-、i-、t-）、ペンチル基、ヘキシル基（炭素数：1～20）などが挙げられ、特に好ましいのはメチル基とエチル基である。さらに、アリール基としては、フェニル基、ピリジル基、トリル基、キシリル基などがあり、特に好ましいのはフェニル基である。当然ながら、有機官能基は上述のアルキル基やアリール基に限定されるものではない。

【0028】

無水酸塩基反応法により得られた物質が R_2SiO 、 P_2O_5 及び S_nO を含むことは、有機無機ハイブリッドガラス状物質を作製する上で極めて重要である。

R_2SiO 、 P_2O_5 及び SnO を含まずに耐熱性及び気密性能、さらに低溶融性をもつ有機無機ハイブリッドガラス状物質を作製することは極めて難しい。

【0029】

そのゲル体と物質の混合物を加熱し、溶融状態とすることが次の重要な工程である。例えば、これまでのゾルゲル法では、ゲル体を溶融するという概念はほとんどなく、そのまま焼結工程に入っていた。このような場合、ゲル体をそのまま焼結しても、例えば高融点の透明状材料を得ることはできるが、低融点材料を得ることはできない。

【0030】

加熱による溶融工程が30℃以上400℃以下の温度で処理される有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。30℃よりも低い温度では、実質上溶融できない。また、400℃を超えると、網目を形成する金属元素と結合する有機基が燃焼するために所望のガラス状物質を得られないばかりか、破碎したり、気泡を生じて不透明になったりする。望ましくは、100℃以上300℃以下である。

【0031】

前記の溶融工程の後に、熟成工程に入ることが本製造法の特徴である。この熟成工程も極めて重要である。例えば、従来のゾルゲル法では、前記の溶融工程がないため、当然ながらその後の熟成工程もなかった。しかし、溶融工程をもつたとしても、その後の熟成工程を経なければ、所望の有機無機ハイブリッドガラス状物質を得ることはできない。

【0032】

熟成工程が30℃以上400℃以下の温度で処理する有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法である。30℃よりも低い温度では、実質上熟成できない。400℃を超えると、熱分解があり、安定した有機無機ハイブリッドガラス状物質を得ることは難しくなる。望ましくは、100℃以上300℃以下である。さらに、この熟成温度は、溶融下限温度よりも低い温度では効果がない。一般的には、溶融下限温度～(溶融下限温度+150℃)程度が望ましい。さらに、熟成に要する時間は5分以上必要である。熟成時間は、その処理量、処理温

度及び反応活性な水酸基(—OH)の許容残留量により異なるが、一般的には5分未満では満足できるレベルに到達することは極めて難しい。また、長時間では生産性が下がってくるので、望ましくは10分以上1週間以内である。

【0033】

ゾルゲル法での出発原料は金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート、金属カルボキシレート、硝酸塩、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物であり、先ずゾルゲル法によりゲル体を製作する。この出発原料は、上記以外でも、ゾルゲル法で使われているものであれば問題はなく、上記の出発原料に限定されない。

無水酸塩基反応法での出発原料としては、例えばトリアルキルクロロシラン(R_3SiCl)、ジメチルジクロロシラン(Me_2SiCl_2)およびリン酸(例えば、 H_3PO_4 、 H_3PO_3)を用いることが多いが、当然ながら上述の原料に限定はされない。

【0034】

上述した2つの方法を組み合わせることにより、これまでできなかつた厳しい耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たす低融点ガラスの要求特性に対応することができる。また、その要求物性に容易に対応も可能となる。

【0035】

なお、加熱による溶融工程若しくは熟成工程において、不活性雰囲気下で行ったり、減圧下で行なったりすることで、時間が短縮できる傾向にある。また、マイクロ波加熱も有効である。

【0036】

また、上記の方法で製造された有機無機ハイブリッドガラス状物質は当然ながら全て対象となるが、その一部又はすべてに不規則網目構造をもつ有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0037】

【実施例】

以下、実施例に基づき、述べる。

(実施例1)

ゾルゲル法での出発原料には金属アルコキシドのフェニルトリエトキシシラン

(PhSi(OEt)₃) とエタノールを用いた。容器中でフェニルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸を加え、室温で2時間攪拌し、ゲル化させた。その後、約100℃で乾燥した。

【0038】

無水塩基反応法での出発原料にはオルトリン酸 (H₃PO₄) 、ジメチルジクロロシラン (Me₂SiCl₂) 、ジエチルジクロロシラン (Et₂SiCl₂) 塩化スズ (SnCl₂) を用いた。窒素雰囲気の反応装置中でオルトリン酸を40℃に加熱して液体にした後にジアルキルジクロロシランを加え、3時間加熱・攪拌した。この過程で徐々に昇温し、100℃まで加熱した。この段階で塩化スズを添加した。これを同じく窒素雰囲気下250℃でさらに1時間加熱し、透明状物質を得た。

【0039】

そのゲル体と透明状物質を混合し、150℃で1時間溶融し、それに引き続いて200℃で5時間熟成することにより新たな透明状物質を得た。

【0040】

10℃/minで昇温したTMA測定での収縮量変化から軟化挙動開始点を求め、その開始温度を軟化温度としたところ、この物質の軟化温度は60℃であった。また、Nicolet社の赤外吸収スペクトロメーターAVATOR360型及びJ E O L社の磁気共鳴測定装置CMX-400型でケイ素ユニットが存在していることを確認した。不規則網目構造を有していたことも考慮すると、今回得た透明状物質は有機無機ハイブリッドガラス構造をとる物質、すなわち有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0041】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質の気密性能をみるために、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質の中に有機色素メチレンブルーを入れ、1ヶ月後の染み出し状態を観察した。この結果、染み出しは全く認められず、気密性能を満足していることが分かった。また、100℃の雰囲気下に300時間置いたこの有機無機ハイブリッドガラス状物質の転移点を測定したが、その変化は認められず、耐熱性にも問題がないことが確認された。さらに、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質を1ヶ月間、大気中に放置したが、特に変化は認められず

、化学的耐久性に優れていることも確認できた。

【0042】

(実施例2)

ゾルゲル法での出発原料には金属アルコキシドのエチルトリエトキシシラン (EtSi(OEt)_3) とエタノールを用いた。容器中でエチルトリエトキシシランに水、エタノール、触媒である塩酸を加え、室温で2時間攪拌し、ゲル化させた。無水塩基反応法での出発原料には亜リン酸 (H_3PO_3) 、ジメチルジクロロシラン (Me_2SiCl_2) 、ジエチルジクロロシラン (Et_2SiCl_2) 塩化スズ (SnCl_2) を用いた。窒素雰囲気の反応装置中で亜リン酸を40℃に加熱して液体にした後にジアルキルジクロロシランを加え、3時間加熱・攪拌した。この過程で徐々に昇温し、100℃まで加熱した。この段階で塩化スズを添加した。これを同じく窒素雰囲気下250℃でさらに1時間加熱し、透明状物質を得た。

【0043】

そのゲル体と透明状物質を混合し、150℃で1時間溶融し、それに引き続いて200℃で5時間熟成することにより新たな透明状物質を得た。

【0044】

10℃/minで昇温したTMA測定での収縮量変化から軟化挙動開始点を求め、その開始温度を軟化温度としたところ、この物質の軟化温度は120℃であった。また、Nicolet社の赤外吸収スペクトロメーターAVATOR360型及びJ E O L社の磁気共鳴測定装置CMX-400型でケイ素ユニットが存在していることを確認した。不規則網目構造を有していたことも考慮すると、今回得た透明状物質は有機無機ハイブリッドガラス構造をとる物質、すなわち有機無機ハイブリッドガラス状物質である。

【0045】

この有機無機ハイブリッドガラス状物質の気密性能をみるために、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質の中に有機色素を入れ、1ヶ月後の染み出し状態を観察した。この結果、染み出しは全く認められず、気密性能を満足していることが分かった。また、100℃の雰囲気下に300時間置いたこの有機無機ハイブリッドガラス状物質の転移点を測定したが、その変化は認められず、耐熱性に

も問題がないことが確認された。さらに、得られた有機無機ハイブリッドガラス状物質を1ヶ月間、大気中に放置したが、特に変化は認められず、化学的耐久性に優れていることも確認できた。

【0046】

(比較例1)

実施例1とほぼ同様の原料を用い、それぞれの方法で得られたゲル体とガラス状物質を混合後、600℃で焼成した。

【0047】

この結果、得られた物質は800℃でも軟化せず、低融点物質とは言えなかつた。

【0048】

(比較例2)

実施例2とほぼ同様の原料を用い、それぞれの方法で得られたゲル体とガラス状物質を混合後、700℃で焼成した。

【0049】

この結果、得られた物質は800℃でも軟化せず、低融点物質とは言えなかつた。

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、これまで作製が極めて難しいとされてきた厳しい耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たす、更には種々の要求物性に容易に対応できる有機無機ハイブリッドガラス状物質とその製造方法を得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、厳しい耐熱性や気密性能と低融点特性を同時に満たす、更には種々の要求物性に容易に対応できるガラス状物質はなかった。また、その製造方法も確立されていない。

【解決手段】 有機無機ハイブリッドガラス状物質を製造する場合において、ゾルゲル法で作製されたゲル体と無水酸塩基反応法により得られた物質とを、混合し、加熱して溶融し、熟成する有機無機ハイブリッドガラス状物質の製造方法。 $R_2SiO_3/2$ 若しくは R_2SiO (R : 有機官能基) 及び R_2SiO 、 P_2O_5 並びに SnO を含む、加熱による溶融工程が30℃以上400℃以下、熟成工程が30℃以上400℃以下でかつ5分以上で処理される特徴を有す。また、上記の方法で製造された有機無機ハイブリッドガラス状物質。

【選択図】 なし

特願 2003-069344

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏名 セントラル硝子株式会社